### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2001 年12 月6 日 (06.12.2001)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 01/92375 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **C08G 77/46**, 77/385, 81/00, C08L 83/12, 83/08, A61K 7/00, 7/40, 7/06, 7/32, 7/02, 7/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04249

(22) 国際出願日: 2001年5月22日(22.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2000-162940 2000年5月31日(31.05.2000) JP

(71) 出願人 /米国を除く全ての指定国について): 信越化学 工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町2-6-1 Tokyo (JP). (71) 出願人 および

(72) 発明者: 作田晃司 (SAKUTA, Koji) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1-10 信越化学工業株 式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 下田 昭, 外(SHIMODA, Akira et al.); 〒 160-0021 東京都新宿区歌舞伎町2-41-12 岡埜ビル7階 Tokyo (JP).

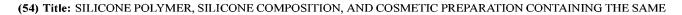
(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。



(54)発明の名称:シリコーン重合物及びシリコーン組成物並びにそれを用いた化粧料

(57) Abstract: A silicone polymer of a three-dimensionally crosslinked structure characterized in that it is obtained by polymerizing at least one organohydrogenpolysiloxane represented by, e.g., the general formula (A1) R1aR2bHcSiO(4 a b c)/2 with at least one of polyoxyalkylenes represented by, e.g., the general formula (B1) CfH2f 1O(CgH2gO)hCfH2f 1 and organopolysiloxanes represented by the general formula (B4) R1jR5kSiO(4 j k)/2 that it is insoluble in organic solvents, and that penta-3,3,3-trifluoropropylpentamethylcyclopentasiloxane can be dissolved therein in an amount not smaller than its own amount by weight; and a pasty silicone composition which is obtained by kneading a mixture comprising 100 parts by weight of the silicone polymer and 10 to 1,000 parts by weight of a fluorine-modified silicone oil represented by the general formula (C) R1mSiO(4 m)/2 (C) and having a viscosity at 25°C of 200 mm2/s or lower.



### (57) 要約:

本発明は、一般式 (A1)

R 1 a R 2 b H c S i O  $(4 \cdot a \cdot b \cdot c) / 2$ 

等で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの少なくとも1種と、一般式 (B1)

C f H 2 f · 1 O (C g H 2 g O) h C f H 2 f · 1

等で表されるポリオキシアルキレン及び一般式 (B4)

R 1 j R 5 k S i O  $(4 \cdot j \cdot k) / 2$ 

で表されるオルガノポリシロキサンの少なくとも1種とを重合してなり、有機溶剤に不溶で、かつ自重と同重量以上のペンタ・3,3,3・トリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを溶解しうることを特徴とする三次元架橋構造を有するシリコーン重合物であり、更にこのシリコーン重合物100重量部

と、一般式 (C) R 1 m S i O (4·m) / 2 (C)

で表され、25℃における粘度が200mm2/s以下のフッ素変性シリコーン油10・1000重量部の混合物を混練処理してなるペースト状シリコーン組成物である。

## 明 細 書

シリコーン重合物及びシリコーン組成物並びにそれを用いた化粧料

## 5 技術分野

この発明は、3次元架橋構造を持つため有機溶剤に不溶であるが、フッ素シリコーン油に対して膨潤性のあるシリコーン重合物、およびこのシリコーン化合物をフッ素シリコーン油に膨潤させてなるペースト状組成物、並びに化粧料に関する。

## 従来技術

10 シリコーン油は、従来からその安全性等のために化粧品を初めとする諸分野において各種組成物の基油として用いられている。

特に化粧品のスキンケア、メイキャップ等の用途においては100mm²/s以下の低粘度シリコーン油が、その優れた伸展性、さっぱり感及び安全性の高さ等のために注目され、使用が広く検討されている。

15 しかし、低粘度シリコーン油を基油として、例えば、流動性のないペースト状組成物を調製する場合には、増粘剤の添加量を増加させる必要があるために、滑らかで均一な組成物が得られ難く、しかも得られる組成物からは低粘度シリコーン油の分離、排出が起こり易いために安定性が低いという問題があった。かかる問題を解決するために、従来、低粘度シリコーン油の増粘剤として、デキストリン脂肪酸エステル(特開昭62-121764号、同62-143971号、同62-143970号、同63-159489号)、蔗糖脂肪酸エステル(特開昭63-235366号)、トリメチルシリル化ポリビニルアルコールやトリメチルシリル化多糖類(特開昭62-240335号)、脂肪酸エステル基含有セルロースエーテル(特開昭63-260955号)等の有機系材料や有機変性粘土鉱物(特開昭62-45656号、同62-54759号、同63-72779号)等の無機系材料を利用することが提案されている。

しかし、これらの有機系または無機系材料を増粘剤として用いると、低粘度シリコーン油が本来有するさっぱり感、高伸展性等の特性が減退するという問題がある。 そこで、特定のシリコーン重合物を増粘剤とし、低粘度シリコーン油と剪断力下

15

で処理することにより、均一なペースト状組成物を得る方法が提案されている(特開 $\Psi$ 2-43263号)。

ところで、化粧品の分野では、組成物中に油分だけでなく、水分も必要成分として配合される処方が多い。このような場合、常法に従って界面活性剤を使用するが、シリコーン油と水を均一且つ安定な状態で分散させることは困難であり、前記特開平2-43263号に記載されているシリコーン増粘剤も、シリコーン油に対して優れた増粘性を有するものの、水を配合した場合には均一分散しないという欠点を有する。なお、界面活性剤は皮膚に対して刺激性を有するものもあるので、それを使用すること自体好ましくない。

10 この欠点を解決するために特開平4-272932号、同5-140320号では、シリコーン増粘剤の分子中にポリオキシアルキレン基を導入することが提案されている。

一方で、化粧料の持続性を高める目的で、シリコーン油の中でも特に撥水性、撥 油性に優れたフッ素含有量の高いシリコーン油を配合することも提案されている。

しかし、これらの油剤は撥水性、撥油性の高いことが災いし、保存中に水及び油剤 の分離を生じやすい。そのため、保存安定性に優れ、かつ皮膚へ塗布したときの官 能特性に優れた化粧料を得ることが難しい。

### 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、撥水性、撥油性に優れたフッ素変性油を基材とし、これら油剤 20 に対して膨潤性を有するシリコーン重合物、及びこのシリコーン重合物を使用して なる均一なペースト状組成物、並びに該組成物を含む化粧料を提供することにある。 課題を解決するための手段

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式 (A1)

 $R_{a}^{1}R_{b}^{2}H_{c}S i O_{(4-a-b-c)/2}$  (A1)

25 で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び下記一般式(A2)

$$R_{d}^{1}H_{e}S i O_{(4-d-e)/2}$$
 (A 2)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンから成る群から選択される少なくとも1種と、

下記一般式(B1)

3

$$C_{f}H_{2f-1}O(C_{g}H_{2g}O)_{h}C_{f}H_{2f-1}$$
 (B1)

で表されるポリオキシアルキレン、下記一般式(B2)

で表されるポリオキシアルキレン、下記一般式 (B3)

$$R^{4}O(C_{g}H_{2g}O)_{h}(C_{g}H_{2g-1}O)_{i}R^{4}$$

$$O \qquad (B3)$$

$$C_{f}H_{2f-1}$$

で表されるポリオキシアルキレン及び下記一般式(B4)

5

$$R_{i}^{1}R_{k}^{5}S_{i}O_{(4-i-k)/2}$$
 (B 4)

で表されるオルガノポリシロキサンから成る群から選択される少なくとも1種とを 重合してなり、有機溶剤に不溶で、かつ自重と同重量以上のペンター3、3、3-トリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みうることを特徴と 10 する三次元架橋構造を有するシリコーン重合物(各式中、R<sup>1</sup>は、それぞれ同じか 又は異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の、炭素数1 ~20の1価炭化水素基であって、その11~60モル%がフッ素置換1価炭化水 素基である1価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は、それぞれ同じか又は異なってもよく、 一般式-C<sub>f</sub>H<sub>2f</sub>O(C<sub>g</sub>H<sub>2g</sub>O)<sub>h</sub>R<sup>6</sup>で表される有機基、R<sup>3</sup>は水素原子又は脂肪 15 族不飽和結合を有しない置換若しくは非置換の炭素数1~10の1価炭化水素基で あり、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じか又は異なってもよく、R<sup>3</sup>と同じか又は一C<sub>f</sub>H<sub>2f-1</sub> で表される有機基であり、R<sup>5</sup>は末端ビニル基を有する炭素数2~10の1価炭化 水素基であり、R<sup>6</sup>は水素原子、脂肪族不飽和基を有しない置換若しくは非置換1 価炭化水素基又はアセチル基であり、aは1.0~2.3、bは0.001~1. 20 は1.0~2.3、kは0.001~1.0であって、1.5 $\leq$ a+b+c $\leq$ 2.  $6 \times 1$ .  $5 \le d + e \le 2$ .  $6 \times 1$ .  $5 \le j + k \le 2$ . 6 を満たし、f は  $2 \sim 6$  の整

4

数、gは2、3又は4のいずれかの整数、hは1~200の整数、iは1~20の整数であり、xは0又は1である。)に到達した。前記一般式(A2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記一般式(B4)で表されるオルガノポリシロキサンとを重合してなる上記シリコーン重合物、又は上記一般式(A2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記一般式(B1)で表されるポリオキシアルキレンとを重合してなる上記シリコーン重合物が好ましい。

更に、上記シリコーン重合物100重量部と、下記一般式(C)

$$R_{m}^{1}S i O_{(4-m)/2}$$
 (C)

5

10

15

20

25

で表され、25 ℃における粘度が200 mm²/s以下のフッ素変性シリコーン油  $10\sim1000$  重量部の混合物を混練処理してなるペースト状シリコーン組成物 (式中、 $R^1$ は、それぞれ同じか又は異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しな い、置換又は非置換の、炭素数  $1\sim2001$  価炭化水素基であって、その $11\sim60$  モル%がフッ素置換 1 価炭化水素基である 1 価炭化水素基であり、mは  $1.8\sim2.3$  である。)は、均一なペースト状であり、このペースト状シリコーン組成物を含有した化粧料は保存安定性が良好で、使用性にも優れる。

また本発明は、上記のペースト状シリコーン組成物を配合してなる化粧料、又は化粧料成分として、上記のイ)ペースト状シリコーン組成物、ロ)油剤及びハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物から成る化粧料であって、化粧料に対する前記イ)ペースト状シリコーン組成物の配合量が0.1~70.0重量%である化粧料を提供する。このロ)油剤の少なくとも一部が常温で液状であってもよく、このロ)油剤の少なくとも一部が、揮発性シリコーンを含むシリコーン油及び分子骨格に一[〇一Si一]nーの繰り返し構造を有する油剤から成る群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。ここで「分子骨格に一[〇一Si一]nーの繰り返し構造を有する油剤」とは、直鎖又は環状シリコーン以外に分枝状シロキサン構造を有するもの、あるいは大部分が一[〇一Si一]nー骨格からなり、分子内の一部に一Siー(CH2CH2)mーSiー結合を有するもの等をいう。また上記ハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物は、水溶性で一価又は多価アルコールであることが好ましい。上記ロ)油剤の配合量は0.1~50.0重量%であることが好ましく、また上記ハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有

25

する化合物の配合量は $0.1 \sim 70.0$ 重量%であることが好ましい。

また、上記化粧料は、更に二)水、ホ)粉体及び/又は着色剤、ヘ)界面活性剤、ト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサン、チ)シリコーン樹脂、並びにリ)紫外線防御成分から成る群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

上記ホ)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部は、シリコーン樹脂及びシリコーンエラストマーを骨格とする粉体並びに分子骨格に- [O-Si-]n-の繰り返し構造単位を有する有機粉末から成る群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10 上記へ) 界面活性剤としては、分子中にポリオキシアルキレン鎖を持つ変性シリコーンが好ましく、この変性シリコーンとしては、下記一般式 (D)

 $R_{p}^{3}R_{q}^{2}R_{r}^{7}S i O_{(4-p-q-r)/2}$  (D)

(式中、 $R^2$ は、それぞれ同じか又は異なってもよく、一般式 $-C_fH_{2f}O(C_gH_2gO)_hR^6$ で表される有機基、 $R^3$ は水素原子又は脂肪族不飽和結合を有しない置換 若しくは非置換の炭素数  $1\sim 1001$  価炭化水素基であり、 $R^6$ は水素原子、脂肪族不飽和基を有しない置換若しくは非置換 1 価炭化水素基又はアセチル基であり、 $R^7$ は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数  $1\sim 100$  フッ素置換 1 価炭化水素基であり、100 10

上記ト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサンは、粘度が0.65~100mm²/sの低粘度シリコーンに対し、自重以上のデカメチルシクロペンタシロキサンを含み膨潤することが好ましく、また分子中に平均で1.5個以上のビニル性反応部位を有するオルガノポリシロキサンと、珪素原子に直接結合した水素原子を平均で1.5個以上有するオルガノポリシロキサンとを反応することにより架橋構造を形成した架橋型オルガノポリシロキサンであることがより好ましい。特に、このト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサンは、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分及びアリ

ール部分から成る群から選択される少なくとも1種を架橋分子中に含有する架橋型

オルガノポリシロキサンであることが更に好ましい。

上記チ)シリコーン樹脂としてはアクリルシリコーンが好ましく、このアクリルシリコーンとしては、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分から成る群から選択される少なくとも1種を分子中に含有するものがより好ましい。更に、上記チ)シリコーン樹脂はシリコーン網状化合物であることがより好ましく、このシリコーン網状化合物としては、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分及びアミノ部分から成る群から選択される少なくとも1種を分子中に含有することが好ましい。

10 本発明は、上記の化粧料を構成成分の少なくとも一部とするスキンケア化粧料、 頭髪化粧料、制汗剤料、メイクアップ化粧料又は紫外線防御化粧料を提供するもの であり、更に製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、 粉末状、多層状、ムース状又はスプレー状である上記化粧料を提供する。

## 発明の実施の形態

- 25 R¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の飽和脂環式炭化水素基;フェニル基、トリル基等のアリール基;トリフロロプロピル基、ノナフロロヘキシル基、ヘプタデシルフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基などを挙げることができるが、特にメチ

7

ル基及びトリフロロプロピル基が好ましい。

5

10

15

20

25

有機基 $R^1$ のうち、 $11\sim60$  モル%がフッ素置換1 価炭化水素基であることが必須であるが、11 モル%未満であると(C)成分のフッ素変性シリコーン油への膨潤性が乏しくなり、60 モル%を超えると(A1)成分の製造が困難になる。好ましくは $20\sim50$  モル%である。

aは1.0~2.3であるが、好ましくは1.2~2.1であり、bは0.001~1.0であるが、好ましくは0.005~0.5であり、cは0.001~1.0であるが、好ましくは0.005~0.5である。aが1.0より小さいと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえず、2.3より大きいと架橋度が低くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になる。bが0.001より小さいと親水性が低くなるため油中水型(W/O)乳化組成物の形成が困難になり、1.0より大きいと親水性が高くなりすぎるため同じく油中水型乳化組成物の形成が困難になる。cが0.001より小さいと架橋度が低くなるため三次元架橋構造の形成が困難になる。cが0.001より小さいと架橋度が低くなるため三次元架橋構造の形成が困難になり、1.0より大きいと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえなくなる。

また、a+b+cは1.  $5\sim2$ . 6であるが、好ましくは1.  $8\sim2$ . 2である。 f は  $2\sim6$  であるが、好ましくは  $3\sim6$  である。 g は 2 及び/又は 3 /及び又は 4 の整数であり、エチレンオキサイド単位、プロピレンオキサイド単位、ブチレンオキサイド単位の中から、少なくとも一つの単位が選択されるが、好ましくはエチレンオキサイド単位、またはエチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位の共重合体であることが好ましい。 hは  $1\sim2$ 00 の整数であるが、好ましくは  $3\sim100$  である。  $R^6$  の例としては、水素原子のほか、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基及びアセチル基等を挙げることができるが、特に水素原子もしくはメチル基が好ましい。

このオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状、環状の何れであっても良いが、重合反応を円滑に進めるためには直鎖状であること、ないしは主として直鎖状であ

8

り、一部分岐単位を含有するものが好ましい。

(A2) 成分は平均組成式 $R^1_dH_eSiO_{(4-d-e)/2}$ で表される(式中、 $R^1$ は上記と同様であり、d及びeは1.0  $\leq$  d  $\leq$  2.3、0.001  $\leq$  e  $\leq$  1.0 を満足する正数である)。

5 dは1.0~2.3であるが、好ましくは1.2~2.1であり、eは0.00 1~1.0であるが、好ましくは0.005~0.5である。dが1.0より小さ いと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリ フロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえず、2.3より大き いと架橋度が低くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になる。eが0.

10 001より小さいと架橋度が低くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になり、1.0より大きいと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえなくなる。

このオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状、環状の何れであっても良いが、 15 重合反応を円滑に進めるためには直鎖状であること、ないしは主として直鎖状であ り、一部分岐単位を含有するものが好ましい。

(B1)成分は平均組成式 $C_fH_{2f-1}O(C_gH_{2g}O)_hC_fH_{2f-1}$ で表される(式中、f、g及びhは上記と同様である)。

(B2) 成分は平均組成式

$$CH_{2}O (C_{g}H_{2g}O)_{h}C_{f}H_{2f-1}$$

|

 $R^{3}-C-(CH_{2})_{x}O (C_{g}H_{2g}O)_{h}C_{f}H_{2f-1}$ 

|

 $CH_{2}O (C_{g}H_{2g}O)_{h}C_{f}H_{2f-1}$ 

で表される(式中、 $R^3$ は水素原子もしくは脂肪族不飽和基結合を有しない置換又は非置換の炭素数 $1\sim10$ の1 価炭化水素基であり、f、g 及びh は上記と同様であり、xは0 又は1 である)。

R<sup>3</sup>の例としては水素原子の他、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 25 ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基等を挙 げることができるが、特に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基であること

が好ましい。

10

20

この(B2)成分は、例えば、グリセリン又はトリメチロールプロパンを出発原料とし、これにアルキレンオキサイドを付加したあとで、末端をアルケニルエーテル化することにより得ることができる。

5 ポリオキシアルキレン末端基が3個ともアルケニルエーテル化されているが、2 個だけアルケニルエーテル封鎖され、残り1個が水酸基のまま残っていても使用することができる。

更に、この(B2)成分がグリセリンモノアリルエーテルや、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルを出発原料とし、これにアルキレンオキサイドを付加してから末端をアルケニルエーテル化した場合、ポリオキシアルキレン単位が1分子中に2単位含有され、末端アルケニル基が1分子中に3個含有された構造となるが、そのようなポリオキシアルキレン化合物も使用することができる。

### (B3) 成分は平均組成式

$$R^{4}O(C_{g}H_{2g}O)_{h}(C_{g}H_{2g-1}O)_{i}R^{4}$$

$$O \qquad (B3)$$

$$C_{f}H_{2f-1}$$

15 で表される(式中、 $R^4$ は、それぞれ同じか又は異なってもよく、 $R^3$ と同様か又は $-C_fH_{2f-1}$ で表される有機基であり、f、g及びhは上記と同様であり、iは1~20の整数である)。

iは1~20であるが、好ましくは2~10である。iが20より大きいと架橋 度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえなくなる。

- (B3) 成分は、例えば、低級アルコールないしアリルアルコールに、アルキレンオキサイドとアリルグリシジルエーテルを付加させることにより、あるいは付加させたあと末端をアルキルないしアルケニルエーテル化することによって得ることができる。
- 25 (B4)成分は平均組成式 $R^1_j R^5_k SiO_{(4-j-k)/2}$ (式中、 $R^1$ は上記と同様であり、 $R^5$ は末端ビニル基を有する炭素数 $2\sim 10$ の1 価炭化水素基であり、j及びkは $1.0 \le j \le 2.3、<math>0.001 \le k \le 1.0$ を満足する正数である。)R

10

5の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等を挙げることができるが、好ましくはビニル基である。jは1.0~2.3であるが、好ましくは1.2~2.1であり、kは0.001~1.0であるが、好ましくは0.005~0.5である。jが1.0より小さいと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえなくなり、2.3より大きいと架橋度が低くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になる。kが0.001より小さいと架橋度が低くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になり、1.0より多きいと架橋度が高くなりすぎるため、三次元架橋構造の形成が困難になり、1.0より多きいと架橋度が高くなりすぎるために自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みえなくなる。

このオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状、環状の何れであっても良いが、 重合反応を円滑に進めるためには直鎖状であること、ないしは主として直鎖状であ り、一部分岐単位を含有するものが好ましい。

15 (C) 成分は平均組成式 $R^1_mSiO_{(4-m)/2}$ で表される(式中、 $R^1$ は上記と同様であり、mは1.  $8 \le m \le 2$ . 3を満足する正数である)。mは1.  $8 \sim 2$ . 3であるが、好ましくは1.  $9 \sim 2$ . 1である。このオルガノポリシロキサンは直鎖状、分岐状、環状の何れであっても良いが、直鎖状であること、ないしは主として直鎖状であり、一部分岐単位を含有するものが好ましい。特に好ましくは、下式

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

|
(S i O) y
|
CH<sub>3</sub>

20

5

10

で表されるフッ素変性環状シリコーンである(式中、yは4~6の整数である)。 このフッ素性シリコーン油は、25 Cにおける粘度が200 mm²/s以下であるが、特に20~180 mm²/s であることが好ましい。

本発明のシリコーン重合物は、(A1)及び/又は(A2)で表されるオルガノハ 25 イドロジェンポリシロキサンと、(B1)及び/又は(B2)及び/又は(B3)で表されるポリオキシアルキレン及び/又は(B4)で表されるオルガノポリシロキサンとを重合することにより得ることができ、該シリコーン重合物を(C)のフッ

素変性シリコーン油と混練することにより、ペースト状組成物を得ることができる。または、(A1)及び/又は(A2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、(B1)及び/又は(B2)及び/又は(B3)で表されるポリオキシアルキレン及び/又は(B4)で表されるオルガノポリシロキサンと、(C)のフッ素変性シリコーン油の一部からなる混合物を重合することによってシリコーン重合物を得、このシリコーン重合物を(C)のフッ素変性シリコーン油残部と混練することによってもペースト状組成物を得ることができる。

5

10

15

本発明のシリコーン重合物を得るには、白金化合物(例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸ービニルシロキサン錯体等)、又はロジウム化合物の存在下、室温又は加温化(約 $50\sim120$ °C)で反応させればよい。

反応を行なう際には、無溶剤で行なってもよいし、必要に応じて有機溶剤を使用しても良い。係る有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2一プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素;nーペンタン、nーヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素;ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。しかし、化粧品用途として用いるうえからは、無溶剤、又はエタノールないし2ープロパノールが好ましい。

本発明のシリコーン重合物は、有機溶剤に不溶な三次元架橋構造を有するもので 20 あるが、ここで言う有機溶剤とは、直鎖状あるいは分岐状のペンタン、ヘキサン、 デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族系有機溶剤、ベンゼン、 トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール等のアルコール系有機溶剤、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤の他、低粘度のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン等のシリコーン溶剤を示し、何れの有機溶剤にも不溶である。

また、本発明のシリコーン重合物は自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みうることを特徴とす

るが、その確認方法は後述する通りである。

5

10

本発明のシリコーン組成物を製造するにあたり、シリコーン重合物と(C)のフッ素変性シリコーン油を混練する際には通常の撹拌機で行なっても構わないが、剪断力下で行なうことが好ましい。これはシリコーン重合物が溶剤不溶の三次元架橋構造を有しているため、シリコーン重合物と(C)成分は均一溶解せず、十分な分散性を与えることによって外観が滑らかなペースト状の組成物が得られるためである。

混練処理は、例えば3本ロールミル、2本ロールミル、サイドグラインダー、コロイドミル、ガウリンホモジナイザー、ディスパー等で行なうことができるが、3本ロール又はディスパーによる方法が好ましい。

本発明の化粧料中のシリコーン組成物イ)の含有率は0.1-70.0重量%であり、好ましくは1.0-50.0重量%である。0.1%未満ではそれらを用いた化粧料に保存安定性が得られず、70.0%を超えると皮膚へ塗布したときにさっぱり感が得られなくなる。

本発明の構成成分である油剤ロ)としては下記のものが例示される。天然動植物 15 油脂類、及び半合成油類としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタ ロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カポックロウ、カヤ油、カルナウバロウ、 肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨口 ウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サ ザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、 20 セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ 油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、パーシック油、パー ム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒ マワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、 ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬 25 化ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノ リン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリ ン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、 POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、

13

POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等;

炭化水素油としては、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等;

5 高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等;

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチ ルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコ ール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、 オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2ーデシルテトラデシノール、 コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステア リルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、モノオレイルグリセリルエーテル(セ ラキルアルコール)等:

エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2ーヘキシルデシル、 アジピン酸ジー2ーヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリ コール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロ パン、ジー2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチ ル、トリー2ーエチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラー2ーエチルヘ 20 キサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステ ル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカ プリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキ シル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリ ン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジー2-エチルヘキシル、乳 25 酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチル ヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシ ル、12ーヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸 エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、ミリ

14

スチン酸2ーへキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸へキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、NーラウロイルーLーグルタミン酸ー2ーオクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステアリル、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル等、デキストリン2ーエチルヘキサン酸パルミチン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等;

5

10

15

20

グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、 トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、トリー2ー エチルヘキサン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジー2ーヘプチルウ ンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル等;

シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン,メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等の低粘度から高粘度のオルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン,テトラメチルテトラハイドロジェンシクロテトラシロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリコーンゴム、及びシリコーンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステアロキシリコーン等の高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、シリコーン樹脂、シリコーンレジン等;

フッ素系油剤としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パ 25 ーフルオロオクタン、フッ化ピッチ、フルオロアルコール等が挙げられ、これらは 必要に応じて一種、又は二種以上を用いることが出来る。

本発明の化粧料中の油剤ロ)の含有率は化粧料の剤型によって異なるが $0.1\sim$  50.0重量%である。好ましくは $1.0\sim30$ 重量%である。0.1%未満では油剤ロ)の滑り性、保湿性等の効果が発揮できないことがあり、50.0%を越え

ると保存安定性が低下してしまう。

5

本発明の構成成分である分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物ハ)としては下記のものが例示される。

アルコール類としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール;エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3ーブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン等の多価アルコール;エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール;ソルビトール、マルトース等の糖アルコール;コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール等がある。

水溶性高分子としては、アラビアゴム、トラガトガム、アラビノガラクタン、ロ 10 ーカストビーンガム (キャロブガム)、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペ クチン、寒天、クインスシード(マルメロ)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレ イショ、コムギ)、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガム等の植物 系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生 物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、カ 15 ルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分 子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、 カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピル セルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセ ルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子、アル 20 ギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高 分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、 ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体 系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリル酸 アミド等のアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、ベントナ 25 イト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸 等の無機系水溶性高分子などがある。

また、この中には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成 剤も含まれる。これらは必要に応じて一種、又は二種以上を用いることが出来る。

10

本発明の化粧料中の分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物ハ)の含有率は化粧料の剤型によって異なるが、0.1-70.0重量%であり、好ましくは1.0-50.0重料%である。0.1%以下ではハ)の効果である保湿性、防菌、防バイ性効果が不十分となり、50.0%を超えるとべたつき感が増大し、化粧料として好ましくない。

本発明の化粧料の構成成分としては更に必要に応じて、水ニ)を加えることができる。本発明中の化粧料中の水二)の含有率は0.1~90.0重量%であり、化粧料形態により増減して配合される。水二)を含有する化粧料は、水溶液、水中油型エマルション(O/W型)、油中水型エマルション(W/O型)の他、O/W/O型、W/O/W型エマルションの形態を取る事ができる。

本発明の化粧料は前記構成成分イ)~二)だけで優れたものを得ることができる が、更に必要に応じて以下の成分ホ)、へ)、ト)、チ)、リ)を加えることができる。 ホ) 成分は下記に例示される粉体及び/又は着色剤である。粉体としては、通常 の化粧料に使用されるものであれば、その形状(球状、棒状、針状、板状、不定形 状、鱗片状、紡錘状等)や粒子径(煙霧状、微粒子、顔料級等)、粒子構造(多孔質、 15 無孔質等)を問わず、いずれのものも使用することができ、例えば無機粉体、有機 粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等 があげられ、具体的には、無機粉体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸 化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸 マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、 20 セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、 無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグ ネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングス テン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、バーミキュライト、ハイジライト、ベント ナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、 25 第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ボロン、 シリカ等;

有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタンパウダ

17

ー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、シリコーンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーンエラストマー球状粉体、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等;

5

界面活性剤金属塩粉体(金属石鹸)としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸 アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン 10 酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、 セチルリン酸亜鉛ナトリウム等;有色顔料としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸 鉄の無機赤色顔料、γー酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色 系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、 コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバル 15 ト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、タール 系色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複 合化した合成樹脂粉体等;パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン 被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタ ン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等;金属粉末顔料としては、アル 20 ミニウムパウダー、カッパーパウダー、ステンレスパウダー等;

タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、 赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色 227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、 黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、黄色401号、青色1号、 青色2号、青色201号、青色404号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、 緑色205号、橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙色 207号等;天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジ リン、クロシン等から選ばれる粉体で、これらの粉体は本発明の効果を妨げない範

15

20

25

囲で、粉体の複合化や一般油剤、シリコーン油、フッ素化合物、界面活性剤等で処理したものも使用することができる。

例えば、フッ素化合物処理、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、Nーアシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理などによって事前に表面処理されていてもいなくてもかまわない。必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。粉体を用いる場合の配合量としては、化粧料の剤型によって異なるが、化粧料の総量に対して0.1~50重量%であり、好ましくは0.5~30重量%である。

10 これらの粉末の内、シリコーンエラストマー球状粉体、ポリエチレンパウダー、 ポリプロピレンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、シリコーンゴム パウダー、ポリウレタンパウダーなどのエラストマーを用いると、製品の経日安定 性や感触が向上することから好ましい。

へ)成分は下記に例示される界面活性剤である。使用される界面活性剤としては、 アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、特に制限される ものではなく、通常の化粧料に使用されるものであれば、いずれのものも使用する ことができる。

以下具体的に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合等のカルボン酸塩、アルキルスルホン酸、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩とそのホルマリン縮合物のスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル及びアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、Nーアシルアミノ酸系活性剤等;

カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩、芳香族四級アン

19

モニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等;非イオン性界面活性剤としては、 ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エ ステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エ ステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキ シプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、 5 ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセ リン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、 ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチ レンフィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、 10 ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエ ーテル、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレ ン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、 糖アミド等が挙げられる。

15 非イオン性界面活性剤の中では平均組成式 $R^3_p R^2_q R^7_r SiO_{(4-p-q-r)/2}$ (式中、 $R^3$ 及び $R^2$ は上記と同様である。 $R^7$ は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数 $1\sim 10$ のフッ素置換1価炭化水素基であり、p、q及びrはそれぞれ1.  $0\leq p\leq 2$ . 0、0.  $001\leq q\leq 1$ . 0、0.  $001\leq r\leq 1$ . 0、であり、1.  $5\leq p+q+r\leq 2$ . 6 を満足する正数である)で表されるフッ素アルキル基含有ポリエーテル変性シリコーンが好ましい。 $R^7$ の具体例としては、トリフロロプロピル基、ノナフロロヘキシル基、ヘプタデシルフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基を挙げることができるが、特にトリフロロプロピル基が好ましい。

pは1.0~2.0であるが、好ましくは1.2~1.9であり、qは0.00 1~1.0であるが、好ましくは0.005~0.5であり、rは0.001~1. 0であるが、好ましくは0.005~0.5である。pが1.0より小さいと本成 分の製造が困難となり、2.0を超えるとフッ素置換アルキル基含有量が低くなり すぎるため、あるいは親水性が低くなりすぎるため、十分な乳化力が得られなくな る。qが0.001より小さいと親水性が低くなりすぎるため十分な乳化力が得ら れなくなり、1.0より大きいと本成分の製造が困難となるか、フッ素置換アルキ WO 01/92375

5

10

15

である。

ル基含有量が低くなりすぎるため、同様に十分な乳化力が得られなくなる。rが0.001より小さいとフッ素置換アルキル基含有量が低くなりすぎるため十分な乳化力が得られなくなり、1.0より大きいと本成分の製造が困難となる。

両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。界面活性剤を用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1~20重量%が好ましく、更に好ましくは0.5~10重量%である。

- ト)成分はフッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサンであり、この架橋型オルガノポリシロキサンは、 $0.65\sim100\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$  の低粘度シリコーンに対し、自重以上の低粘度シリコーンを含み膨潤することが好ましい。
- また、この架橋型オルガノポリシロキサンは、分子中に平均で1.5個以上のビニル性反応部位を持つオルガノポリシロキサンと、ケイ素原子に直接結合した平均で1.5個以上の水素原子を持つオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを反応することにより、架橋構造を形成することが好ましい。更に、このフッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサンは、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、及びフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも1種を架橋分子中に含有することが好ましい。また、同架橋型オルガノポリシロキサンを用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1~30.0重量%が好ましく、更に好ましくは1.0~10.0重量%
- チ)成分はアクリル/シリコーングラフト又はブロック共重合体、シリコーン網 状化合物等のシリコーン樹脂であるが、アクリルシリコーン樹脂であることが好ま しい。また特に、このシリコーン樹脂は、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポ リオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分からなる群から選択される少な くとも1種を分子中に含有するアクリルシリコーン樹脂であることが好ましい。更 にこのシリコーン樹脂はシリコーン網状化合物であることが好ましい。アクリル/ シリコーングラフト又はブロック共重合体、シリコーン網状化合物等のシリコーン 樹脂を用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1~20.0重量% が好ましく、更に好ましくは1.0~10.0重量%である。
  - リ)成分は紫外線防御成分であり、前出の無機系の顔料、金属粉末などの紫外線

散乱剤のほかに有機系の紫外線吸収剤があげられる。具体的に例示すると、パラア ミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、パラアミノ安息香酸グリセリル、パラ ジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、4-[N, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル系 紫外線吸収剤、サリチル酸メチル、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸フ 5 ェニル、サリチル酸オクチル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸 p-tert-ブチルフ ェニル、サリチル酸ホモメンチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、ケイ皮酸ベンジ ル、パラメトキシケイ皮酸2-エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、 ジパラメトキシケイ皮酸モノー2ーエチルヘキサン酸グリセリル等のケイ皮酸系紫 外線吸収剤、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、 10 ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン 酸、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシメト キシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリ ウム、2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン等 のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、4-tert-ブチルー4'ーメトキシージベンゾ 15 イルメタン等のジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤、アントラニル酸メンチル等の アントラニル酸系紫外線吸収剤、2-(2-ヒドロキシー5-メチルフェニル)ベ ンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール誘導体等が挙げられ、これらの高分子 誘導体、シランあるいはシロキサン誘導体があげられる。

20 紫外線吸収剤を用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1~2 0.0重量%が好ましく、更に好ましくは1.0~10.0重量%である。またこれらの有機系紫外線吸収剤の内、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-t-ブチル-4'-メトキシージベンブイルメタンが特に好ましく用いられる。

また、有機系紫外線吸収剤がポリマー粉末中に封止されたものを用いることも可能であり、ポリマー粉末は中空であっても良い。ポリマー粉末の平均一次粒子径としては0.1~50μmの範囲にあるものが好ましく、その粒度分布はブロードであってもシャープであってもかまわない。ポリマーの種類としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ナイロン樹脂、アク

WO 01/92375

20

25

PCT/JP01/04249

リルアミド樹脂などがあげられる。これらのポリマー粉末中に粉末重量の $0.1\sim 30.0$ 重量%の範囲で有機系紫外線吸収剤を取り込ませた粉末が好ましく、特に UVA吸収剤である4-t ーブチルー4 ーメトキシージベンブイルメタンを配合することが好ましい。

5 本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される成分、皮膜形成剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分(美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等)、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物、収斂剤等を添加することができる。

油溶性ゲル化剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウムステアレート、ジンクミリステート等の金属セッケン、NーラウロイルーLーグルタミン酸、α,γージーnーブチルアミン等のアミノ酸誘導体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリン2ーエチルへキサン酸パルミチン酸エステル等のデキストリン脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトールのベンジリデン誘導体、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリナイトクレー等の有機変性粘土鉱物等から選ばれるゲル化剤で、必要に応じて一種、又は二種以上を用いることができる。

保湿剤としては、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ーブチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド等がある。

防菌防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザル

コニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、トリクロサン、感光素、フェノキシエタノール等がある。

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d1ーリンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等、清涼剤としては、Lーメントール、カンフル等、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸、トラネキサム酸、アズレン等が挙げられる。

5

10 美肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出 物等の美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出液 等の細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエ ステル、ニコチン酸 β ーブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カ ンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、 α ーボルネオール、ニ コチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、 15 シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、ャー オリザノール等の血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸等の皮膚収斂剤、イオウ、チ アントロール等の抗脂漏剤等が挙げられ、ビタミン類としては、ビタミンA油、レ チノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール等のビタミンA類、リボフラ ビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニンヌクレオチド等のビタミンB2類、ピ 20 リドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、ピリドキシントリパルミテー ト等のビタミンB6類、ビタミンB12及びその誘導体、ビタミンB15及びその 誘導体等のビタミンB類、Lーアスコルビン酸、Lーアスコルビン酸ジパルミチン 酸エステル、Lーアスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、 Lーアスコルビン酸リ 25 ン酸ジエステルジカリウム等のビタミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカル シフェロール等のビタミンD類、 $\alpha$ ートコフェロール、 $\beta$ ートコフェロール、 $\gamma$ ー トコフェロール、酢酸  $d 1 - \alpha -$ トコフェロール、ニコチン酸  $d 1 - \alpha -$ トコフェ ロール、コハク酸 $d 1 - \alpha$  ートコフェロール等のビタミンE類、ビタミンH、ビタ ミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド等のニコチン酸類、

WO 01/92375

パントテン酸カルシウム、Dーパントテニルアルコール、パントテニルエチルエー テル、アセチルパントテニルエチルエーテル等のパントテン酸類、ビオチン等があ る。

アミノ酸類としては、グリシン、ヴァリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、 5 トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファン等、核酸としては、デオキシリボ核酸等、ホルモンとしては、エストラジオール、エテニルエストラジオール等が挙げられる。

収斂剤成分としては、アルミニウムクロロハイドレート、アルミニウムージルコ ニウムクロロハイドレートであり、具体的にはマイクロドライUF、REACH101、 同103、同301、同301 溶液、同501、同501 溶液、REHYDOL II、REACH AZP 902、同908、同855、REACH AZZ 902、同855、REACH AZN 885、REZAL 36P、 同36 溶液、同36GP、同36G 溶液、同67P、同67 溶液(REHEIS 社商品名)が挙 げられる。

本発明の化粧料の具体的な用途としては特に限定は無いがスキンケア製品、頭髪製品、制汗剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品、香料溶剤等が好ましいものとして挙げられる。例えば、乳液、クリーム、ローション、カラミンローション、サンスクリーン剤、サンタン剤、アフターシェーブローション、プレシェーブローション、パック料、クレンジング料、洗顔料、アクネ対策化粧料、エッセンスなどの基礎化粧料、ファンデーション、白粉、アイシャドウ、アイライナー、アイブロー、チーク、口紅、ネイルカラー、などのメイクアップ化粧料、シャンプー、リンス、コンディショナー、ヘアカラー、ヘアトニック、セット剤、ボディーパウダー、デオドラント、脱毛剤、石鹸、ボディーシャンプー、入浴剤、ハンドソープ、香水などがあげられる。また、製品の形態についても特に限定は無いが液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、スプレー状等に適用が可能である。

### 発明の効果

本発明のシリコーン重合物は、撥水性、撥油性に優れたフッ素置換アルキル基含 有量の高いフッ素変性シリコーン油に対して膨潤性を有し、均一なペースト状組成

物を形成することができる。更に、この組成物を配合した化粧料は、フッ素変性シリコーン油が安定して分散し、分離し難いものであると共に、さっぱり感等の使用感に優れているものである。水を配合して乳化物とする場合でも、容易に目的とする乳化物を得ることができ、しかも保存中に水が分離することもなく、安定性に優れた化粧料を得ることができる。

## 実施例

5

15

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお粘度は25℃における数値を示す。また単に%と記載したものは重量%を意味する。

## 10 <u>実施例1</u>

反応器中に下記平均組成式(1)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン118重量部と、下記平均組成式(2)

で表されるオルガノポリシロキサン175重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%の ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液0.1重量部を加え、内温を70~80℃ に維持して2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。

## 実施例2

20 反応器中に下記平均組成式(3)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン82重量部と、下記平均組成式 (4)

 $CH_2 = CHCH_2O (C_2H_4O)_{15}CH_2CH = CH_2$ 

で表されるポリオキシアルキレン12重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液0.02重量部を加え、内温を70~80℃に維持して2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。

## 5 比較例 1

反応器中に下記平均組成式(5)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン486重量部と、下記平均組成式(6)

で表されるオルガノポリシロキサン72重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液0.1重量部を加え、内温を70~80℃に維持して2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。

## 比較例2

10

- 15 反応器中に上記平均組成式(5)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン486重量部と、上記平均組成式(4)で表されるポリオキシアルキレン115重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液0.05重量部を加え、内温を70~80℃に維持して2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。
- 20 <u>シリコーン重合物の溶解性、及びペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタ</u> メチルシクロペンタシロキサン膨潤性

得られた重合物 1 0 重量部と、表 1 に示す有機溶剤 9 0 重量部を混合し、2 時間撹拌後の溶解性を調べた結果、及び含みうるペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサン量を調べた結果を表 2 に示す。

25 ここで、ペンター3、3、3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシ

ロキサンの含みうる量の測定は下記のように行った。

まず、一定量のシリコーン重合物を容器に取り、そこにペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを加え、撹拌せずに室温で10時間静置した。静置後のサンプルを100メッシュの網の上に置き、ペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンが分離するかどうかによって判定した。判定基準は、5分放置後のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサン分離量が10%未満であることとした。分離量が10%未満の場合、更にペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを添加して確認試験をおこない、最終的に分離量が10%以上となるまで行った。

【表1】

5

10

シリコーン重合物の溶解性

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
				V- 10 10 1	
1	2-プロパノール	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
注	トルエン	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
解性	アセトン	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
	四塩化炭素	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
	3,3,3-トリフロロプロピルペンタメチ レクロペンタシロキサン量 * )	250	200	10	5

#### \*)シリコーン重合物100重量部に対する含みうる量(重量部)

15 以上の結果より、比較例のシリコーン重合物も3次元架橋構造を有するため、有機溶剤には不溶であるが、フッ素アルキル基含有量の高い、すなわち撥水性と撥油性の高いフッ素変性シリコーン油に対して膨潤性を持たない。一方、本発明のシリコーン重合物は、有機溶剤に不溶であり、かつ高フッ素変性シリコーン油に対して、優れた膨潤性を有している。

### 20 実施例3

実施例1のシリコーン重合物20重量部と、テトラー3,3,3ートリフロロプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン/ペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサン混合物(1/1重量比、粘度60mm²/s)80重量部を混合し、3本ロールミルで十分混練することにより、チキソ

トロピー性を持つ、半透明なペースト状組成物を得た。このペースト状組成物を50℃に1か月放置したあとでも、油性成分の分離は認められなかった。

## 比較例3

5

比較例 1 のシリコーン重合物 2 0 重量部と、テトラー 3 , 3 - トリフロロプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン/ペンター 3 , 3 - トリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサン混合物(1/1 重量比、粘度 6 0 mm 2 s ) 8 0 重量部を混合し、3 本ロールミルで十分混練したが、均一な組成物を得ることができなかった。

# 実施例4

10 実施例2のシリコーン重合物30重量部と、下記平均組成式(7)

$$C_{2}H_{4}CF_{3}$$
  
(CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>SiO (SiO) <sub>10</sub>Si (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>  
CH<sub>3</sub>

で表されるフッ素変性シリコーン油(粘度 $100 \,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ ) $70 \,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ ) $70 \,\mathrm$ 

また、このペースト状組成物 50 重量部に、50 重量部の水を撹拌しながら徐々に添加していったところ、乳化剤を添加することなくW/Oエマルションを形成した。このエマルションは 50 C に 1 f 月放置したあとでも、油性成分及び水の分離は認められなかった。

#### 20 比較例 4

15

比較例 2のシリコーン重合物 3 0 重量部と、上記平均組成式(7)で表されるフッ素変性シリコーン油(粘度 1 0 0 m m  $^2/s$ ) 7 0 重量部を混合し、3 本ロールミルで十分混練したが、均一な組成物を得ることができなかった。

### 実施例5

25 反応器中に下記平均組成式(8)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン567重量部と、下記平均組成式(9)

で表されるオルガノポリシロキサン955重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%の 5 ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液0.1重量部を加え、減圧下で内温を70 ~80℃に維持して2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。

このシリコーン重合物30重量部と、下記平均組成式(10)

で表されるフッ素変性シリコーン油(粘度150mm²/s)70重量部を混合し、 3本ロールミルで十分混練することにより、チキソトロピー性を持つ、半透明なペースト状組成物を得た。このペースト状組成物を50℃に1か月放置したあとでも、油性成分の分離は認められなかった。

### 実施例6

15

反応器中に下記平均組成式(11)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン622重量部と、下記平均組成式(12)

$$CH_2O (C_2H_4O)_8 (C_3H_6O)_2CH_2CH=CH_2$$

|

 $H-C-O (C_2H_4O)_8 (C_3H_6O)_2CH_2CH=CH_2$ 

|

 $CH_2O (C_2H_4O)_8 (C_3H_6O)_2CH_2CH=CH_2$ 

で表されるオルガノポリシロキサン180重量部を仕込み、塩化白金酸2重量%の

ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液 0.1重量部を加え、減圧下で内温を 70 ~80℃に維持して 2時間撹拌し、弾力性のあるシリコーン重合物を得た。

このシリコーン重合物 2 5 重量部と、上記平均組成式 (7) で表されるフッ素変性シリコーン油 7 5 重量部を混合し、3本ロールミルで十分混練することにより、

5 チキソトロピー性を持つ、半透明なペースト状組成物を得た。このペースト状組成物を50℃に1か月放置したあとでも、油性成分の分離は認められなかった。

また、このペースト状組成物 50 重量部に、50 重量部の水を撹拌しながら徐々に添加していったところ、乳化剤を添加することなくW/Oエマルションを形成した。このエマルションは 50 C に 1 f 月放置したあとでも、油性成分及び水の分離は認められなかった。

## 実施例7:サンタンクリーム

10

下記の配合によりサンタンクリームを得た。

	(成分)	(9	%)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	20.	0
15	2. シリコーンワックス	Ο.	5
	3. ポリエーテル変性シロキサン*	2.	2
	4. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	6.	0
	5. パルミチン酸	Ο.	2
	6. ジメチルオクチルパラアミノ安息香酸	Ο.	5
20	7. 4-tーブチルー4'ーメトキシージベンゾイルメタン	0.	5
	8. カオリン	Ο.	5
	9. ベンガラ	Ο.	2
•	10. 黄酸化鉄	0.	3
•	11. 黒酸化鉄	0.	1
25	12.酸化チタンコーテッドマイカ	1.	0
	13. Lーグルタミン酸ナトリウム	3.	0
	14.1,3ーブチレングリコール	5.	0
	15. ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド	Ο.	1
	16. 酸化防止剤	適	量

31

17. 防腐剤適量18. 香料適量19. 精製水適量

\*: FPD-4694 (信越化学工業社製)

5 \*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたサンタンクリームは、キメが細かく、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、フィット感に優れ化粧持ちも良く、また、温度や経時的に分離や粉体の凝集などの変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

10 実施例8:ファンデーション

下記の配合によりファンデーションを得た。

(成分) (%)

1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物 45.0

2. フッ素変性シリコーン(フッ素基含有量40モル%、粘度100cs)

15 5. 0

3. オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩変性モンモリロナイト

4. 0

4. 疎水化処理酸化チタン\*\*\* 10.0

5. 疎水化処理タルク\*\*\* 6. 0

20 6. 疎水化処理マイカ\*\*\* 6. 0

7. 疎水化処理ベンガラ\*\*\* 1. 6

8. 疎水化処理黄酸化鉄\*\*\* 0. 7

9. 疎水化処理黒酸化鉄\*\*\* 0. 2

10. ジプロピレングリコール 5. 0

25 11. パラオキシ安息香酸メチルエステル 0.3

12. 2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール 0. 2

13. 塩酸 0. 1

15. 水 残 量

\*\*\*: 疎水化処理;粉体に対して2%のメチルハイドロジェンポリシロキサン添加後、加熱処理したもの

以上のようにして得られたファンデーションは、キメが細かく、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

## 実施例9:ヘアクリーム

5

下記の配合にてヘアクリームを得た。

	(成分)	(%)
10	1. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	10.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	5. 0
	3. スクワラン	4. 0
	4. シリコーン樹脂	1. 0
	5. ジオレイン酸グリセリル	2. 0
15	6. ポリエーテル変性シロキサン*	2. 0
	7. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	4. 0
	8. ソルビトール硫酸ナトリウム	2. 0
	9. コンドロイチン硫酸ナトリウム	1. 0
	10. ヒアルロン酸ナトリウム	0.5
20	11. プロピレングリコール	3. 0
	1 2. 防腐剤	1. 5
	13. ビタミンEアセテート	0.1
	14.酸化防止剤	適量
	15. 香料	適量
25	16.精製水	適 量

- \*: FPD-4694 (信越化学工業社製)
- \*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたヘアクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぱさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、

耐水性、撥水性、耐汗性があり持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

# <u>実施例10:マスカラ</u>

	(成分)	(%)
5	1. アクリルシリコーン樹脂*	20.0
	2. パルミチン酸/エチルヘキサン酸デキストリン	8. 0
	3. ポリエチレンワックス	4. 0
	4. ミツロウ	7. 0
	5. レシチン	0.5
10	6. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	22.0
	7. C11-12 流動イソパラフィン	20.0
	8. 酸化鉄	5. 0
	9. 無水ケイ酸	3. 5
	10. タルク	10.0

15 \*: アクリルシリコーン樹脂; KP-545 (信越化学工業株式会社製)

以上のようにして得られたマスカラは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、耐水性、撥水性、耐汗性があり持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

# 実施例11: クリーム

20 以下の配合でクリームを得た。

<b>3分)</b>	(%	5)
実施例3のペースト状シリコーン組成物	20.	0
トリオクタン酸グリセリル	10.	O
ポリエーテル変性シロキサン*	1.	5
ポリエーテル変性シロキサン**	4.	0
フェニルジメチルステアリルアンモニウムクロリド	1.	0
ジプロピレングリコール	10.	O
マルチトール	10.	0
サポナイト	1.	5
	支分) 実施例3のペースト状シリコーン組成物 トリオクタン酸グリセリル ポリエーテル変性シロキサン* ポリエーテル変性シロキサン** フェニルジメチルステアリルアンモニウムクロリド ジプロピレングリコール マルチトール サポナイト	実施例3のペースト状シリコーン組成物       20.         トリオクタン酸グリセリル       10.         ポリエーテル変性シロキサン**       1.         プェニルジメチルステアリルアンモニウムクロリド       1.         ジプロピレングリコール       10.         マルチトール       10.

34

9. 防腐剤適量10. 香料適量11. 精製水残量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

5 \*\*: FPD-4694 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や撥水性が良好で持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

## 10 実施例12:ハンドクリーム

以下の配合でクリームを得た。

*	(成分)	(%)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	12.0
	2. 流動パラフィン	10.0
15	3. 有機シリコーン樹脂*	5. 0
	4. ポリエーテル変性シロキサン**	1. 9
	5. ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド	0.8
	6. ビタミンEアセテート	0.1
	7. ポリエチレングリコール4000	1. 0
20	8. グリセリン	10.0
	9. スメクトン	1. 2
	10. 防腐剤	適量
	12. 香料	適 量
	13. 精製水	残 量

25 \*: 有機シリコーン樹脂; 平均式 (CH<sub>3</sub>)<sub>1.60</sub> SiO<sub>1.20</sub> 分子量3,000

# \*\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたハンドクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や撥水性が良好で持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優

れていることがわかった。

# 実施例13:日焼け止めクリーム

以下の配合により日焼け止めクリームを得た。

	(成分)	(%	<sub>6</sub> )
5	1. 実施例5のペースト状シリコーン組成	20.	0
	2. 流動パラフィン	10.	0
	3. ポリエーテル変性シロキサン*	1.	9
	4. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	4.	0
	5. 4ーtーブチルー4'ーメトキシジベンゾイルメタン	7.	0
10	6. ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド	Ο.	8
	7. ビタミンEアセテート	0.	1
	8. エタノール	1.	0
	9. スメクトン	1.	2
	10. 防腐剤	適	量
15	11. 香料	適	量
	1 2. 精製水	残	量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

\*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた日焼け止めクリームは、キメが細かく、のび広がりが 20 軽く、しっとりとしてみずみずしく、更にべたつきがないため、砂が全くつかず、 使用性が非常に良いことがわかった。また、化粧持ちも良いため、紫外線防止効果 も持続し、温度や経時的に変化もなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 実施例14:クリーム

以下の配合によりクリームを得た。

25	(成分)	(%)
	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	10.0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	5. 0
	3. 流動パラフィン	5. 0
	4 ポリエーテル変性シロキサン*	3 N

36

	5. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	5.	0
	6. クエン酸ナトリウム	2.	0
	7. 1, 3ーブチレングリコール	5.	0
	8. 防腐剤	適	量
5	9. 香料	適	量
	10. 精製水	残	量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

\*\*: SPD-4694 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさ 10 がなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐 水性や撥水性が良好で持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れてい ることがわかった。

# 実施例15:アイシャドウ

以下の配合によりアイシャドウを得た。

15	(成分)	(%	6)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	15.	0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	10.	O
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	2.	0
	4. PEG(10) ラウリルエーテル	0.	5
20	5. シリコーン処理酸化クロム**	6.	2
	6. シリコーン処理群青**	4.	0
	7. シリコーン処理チタン被覆マイカ**	6.	O
	8. 塩化ナトリウム	2.	0
	9. プロピレングリコール	8.	0
25	10. 防腐剤	適	量
	11. 香料	適	量
	12. 精製水	残	量

\*: FPD-6131 (信越化学工業社製)

<sup>\*\*:</sup>シリコーン処理;粉体に対して3%のメチルハイドロジェンポリシロキサン添

37

### 加後、加熱処理したもの

以上のようにして得られたアイシャドウは、のび広がりが軽くて油っぽさや粉っぽさがなく、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や撥水性、耐汗性が良好で持ちも良く、化粧崩れしにくく、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

# 実施例16:アイライナー

5

以下の配合によりアイライナーを得た。

	(成分)	(%)	)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	22.	0
10	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	5.	0
	3. ホホバ油	2.	O
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	1.	O
	5. シリコーン処理黒酸化鉄**	20.	0
	6. エタノール	5.	0
15	7. 防腐剤	適	量
	8. 精製水	残	量

- \*: KF-6017 (信越化学工業社製)
- \*\*:シリコーン処理黒酸化鉄;黒酸化鉄に対し、2%のメチルハイドロジェンポリシロキサン添加後、加熱処理したもの
- 20 以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて油っぽさや粉っぽさがなく、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や撥水性、耐汗性が良好で持ちも良く、化粧崩れしにくく、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

### 実施例17:リップクリーム

25 以下の配合によりリップクリームを得た。

(月	<b>文分</b> )	(%	.)
1.	実施例6のペースト状シリコーン組成物	40.	0
2.	イソパラフィン (沸点155℃)	10.	0
3.	スクワラン	10.	0

38

	4. ラノリン	2.	0
	5. トリメチルシロキシシリケート	3.	0
	6. マイクロクリスタリンワックス	3.	0
	7. ポリエーテル変性シリコーン*	3.	0
5	8. ラウロイルグルタミン酸ジブチルアミド	5.	0
	9. 乳酸ナトリウム	0.	3
	10. Lーグルタミン酸ナトリウム	0.	3
	11. ヒアルロン酸ナトリウム	0.	1
	12. ソルビトール	0.	5
10	13. グリセリン	5.	0
	14. 赤色202号	適	量
	15. メントール	適	量
	1 6. 防腐剤	適	量
	17. 香料	適	量
15	18. 精製水	残	量

# \*: KF-6017 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた固形状の油中水型リップクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、トリートメント効果も高く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 実施例18:液状乳化ファンデーション

20

以下の配合により液状乳化ファンデーションを得た。

	(成分)	(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	5. 0
25	2. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	15.0
	3. スクワラン	4. 0
	4. ジオクタン酸ネオペンチルグリコール	3. 0
	5. ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセライド	2. 0
	<ol> <li>αーモノイソステアリルグリセリルエーテル</li> </ol>	1. 0

39 .

	7. ポリエーテル変性シリコーン*		1.	0
	8. ジステアリン酸アルミニウム塩		Ο.	2
	9. 疎水化処理酸化チタン**		5.	0
	10. 疎水化処理セリサイト**		2.	0
5	11. 疎水化処理タルク**		3.	0
	12. 疎水化処理ベンガラ**		0.	4
	13. 疎水化処理黄酸化鉄**	٠	0.	7
	14. 疎水化処理黒酸化鉄**		0.	1
	15. 硫酸マグネシウム		0.	7
10	16. グリセリン		3.	0
	17. 防腐剤		適	量
	18. 香料		適	量
	19. 精製水		残	量

\*: KF-6015 (信越化学工業社製)

15 \*\*: 疎水化処理粉体; 粉体に対し、2%のステアリン酸処理したもの

以上のようにして得られた液状乳化ファンデーションは、粘度が低くキメが細かく、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、 さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 20 実施例19:発汗抑制剤

以下の配合により発汗抑制剤を得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	30.0
	2. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン*	1. 0
25	3. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20 E.O.)	0. 5
	4. アルミニウムジルコニウム四塩化水和物のグリシン塩	20.0
	5. 精製水	残 量

\*: FPD-4694 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた発汗抑制剤は、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽ

40

さがなく、しかもあまり白くならず、さっぱりとした使用感を与えると共に、温度 や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

# 実施例20:透明ゲル化粧料

以下の配合により透明ゲル化粧料を得た。

5	(成分)		(%	6)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物		10.	0
	2. ポリエーテル変性シリコーン*		10.	O
	3. 1, 3ーブチレングリコール		10.	0
	4. ポリエチレングリコール400		9.	0
10	5. 2ーヒドロキシオクタン酸		1.	0
	6. ソルビトール (70%水溶液)		10.	O
	7. クエン酸		適	量
	8. クエン酸ナトリウム	0.	適	量
	9. 防腐剤		適	量
15.	10. 香料		適	量
	11. 精製水		残	量

### \*: FPD-4668 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた透明ゲル化粧料は、のび広がりが軽く、べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共20 に、皮膚になじみやすく、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 実施例21:日焼け止め化粧水

以下の配合により日焼け止め化粧水を得た。

	(成分)	(%)
25	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	14.0
	2. ポリエーテル変性シリコーン*	10.0
	3. スクワラン	1. 5
	4. パラメトキシ桂皮酸オクチル	3. 0
	5. 疎水化処理超微粒子酸化チタン**	2. 0

WO 01/92375

41

PCT/JP01/04249

	6.1,3-ブチレングリコール	10.	0
	7. 塩化ナトリウム	2.	0
	8. Lープロリン	0.	1
	9. 2ーヒドロキシオクタン酸	1.	0
5	10.2-ヒドロキシプロパン酸	5.	0
	11. 水酸化ナトリウム	適	量
	12. 防腐剤	適	量
	13. 香料	適	量
	14. 精製水	残	量

10 \*: KF-615A (信越化学工業社製)

\*\*: 疎水化処理超微粒子酸化チタン; チタンTTO-S2 (堺化学社製)

以上のようにして得られた日焼け止め化粧水は、のび広がりが軽く、べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、皮膚になじみやすく、日焼け止め効果に優れており、また、温度や経時的に 本化ばかくなってはなる。

15 変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

# 実施例22:クリーム

以下の配合によりクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	20.0
20	2. 流動パラフィン	5. 0
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 0
	4. Lーアスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム塩	3. 0
	5. ジプロピレングリコール	5. 0
	6. グリセリン	5. 0
25	7. 防腐剤	適量
	8. 香料	適量
	9. 精製水	残 量

\*: KF-615A (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたクリームは、キメが細かくてのび広がりが軽く、べた

つきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、皮膚になじみやすく、美白効果に優れており、また、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

### 実施例23:乳液

5 以下の配合により乳液を得た。

	(成分)	(%	)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	18.	0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	6.	0
	3. スクワラン	5.	0
10	4. ジオクタン酸ネオペンチルグリコール	3.	0
	5. αーモノオレイルグリセリルエーテル	1.	0
	6. ポリエーテル変性シリコーン*	2.	0
	7. ジステアリン酸アルミニウム塩	0.	2
	8. 硫酸マグネシウム	0.	7
15	9. グリセリン	5.	0
	10. 防腐剤	適	量
	11. 香料	適	量
	12. 精製水	残	量

### \*: KF-6017 (信越化学工業社製)

20 以上のようにして得られた乳液は、低粘度でキメが細かく、のび広がりが軽くて べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感 を与えると共に、化粧持ちも非常に良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 実施例24:乳液

25 以下の配合により乳液を得た。

(成分)	(%)
1. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	15.0
2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	6. 0
3. スクワラン	5. 0

PCT/JP01/04249 WO 01/92375

43

	4. ジオクタン酸ネオペンチルグリコール	3. 0	)
	5. αーモノオレイルグリセリルエーテル	1. 0	)
	6. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン*	1. 5	5
	7. ポリエーテル変性シリコーン**	1. 0	)
5	8. アルミニウムジステアレート	0. 2	2
	9. デキストリン脂肪酸エステル	1. 0	)
	10. 硫酸マグネシウム	0.7	7
	11. グリセリン	5. 0	)
	12. 防腐剤	適量	計
10	13. 香料	適量	赴
	14. 精製水	残量	Ł

\*: KF6026 (信越化学工業 (株) 製)

\*\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた乳液は、低粘度でキメが細かく、のび広がりが軽くて べたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感 15 を与えると共に、化粧持ちも非常に良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優 れていることがわかった。

# 実施例25:日焼け止めクリーム

以下の配合により日焼け止めクリームを得た。

20	(成分)	(%	,)
	1. 実施例6のペースト状シリ	Jコーン組成物 18.	O
	2. メチルフェニルポリシロコ	テサン 2.	0
	3. 流動パラフィン	1.	5
	4. ポリエーテル変性シリコー	-ン* 4.	0
25	5. パラメトキシ桂皮酸オクラ	fル 5.	0
	6. 1, 3ーブチレングリコー	-ル 4.	Ο.
	7. 塩化ナトリウム	1.	0
	8. 防腐剤	適	量
	9. 香料	適	量

#### 10. 精製水

5

残 量

(%)

PCT/JP01/04249

#### \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた日焼け止めクリームは、キメが細かく、のび広がりが軽く、しっとりとしてみずみずしく、油っぽさやべたつきがなく、使用性が非常に良いことがわかった。また、耐水性や耐汗性に優れて化粧持ちも良く、紫外線防止効果も持続し、温度や経時的に変化もなく安定性にも優れていることがわかった。実施例26:クリーム

以下の配合によりクリームを得た。

	(成分)	(%	5)
10	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	20.	0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	5.	0
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	1.	0
	4. デキストリン脂肪酸エステル	1.	0
	5. グリセリン	5.	0
15	6. 塩化ナトリウム	1.	0
	7. 防腐剤	適	量
	8. 香料	適	量
	9. 精製水	残	量

#### \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

20 以上のようにして得られたクリームは、キメが細かく、のび広がりが軽く、しっとりとしてみずみずしく、油っぽさやべたつきがなく、使用性が非常に良いことがわかった。また、耐水性や耐汗性に優れて化粧持ちも良く、紫外線防止効果も持続し、温度や経時的にも変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

#### 実施例27:ファンデーション

(成分)

25 以下の配合によりファンデーションを得た。

(PA))	(707
1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	18.0
2. メチルフェニルポリシロキサン	5. 0
3. モノイソステアリン酸ソルビタン	0. 5

45

	4. モノイソステアリン酸ジグリセリル	0.5
	5. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 0
	6. パラメトキシケイ皮酸オクチル	3. 0
	7. 酸化チタン	10.0
5	8. ベンガラ	0.13
٠	9. 黄酸化鉄	0.3
	10. 黒酸化鉄	0.07
	11. タルク	2. 5
	12. ソルビトール	2. 0
10	13. 硫酸マグネシウム	0.1
	14. エタノール	10.0
	15. 防腐剤	適量
	16. 香料	適量
	17. 精製水	残 量

15 \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたファンデーションは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、さっぱりとした高い清涼感を有し、乳化状態が良好で、温度による影響をあまり受けず、経時的に分離したり、凝集したりすることなく、非常に安定性の優れたものであることがわかった。

# 20 実施例 28: 液状ファンデーション

以下の配合により液状ファンデーションを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	15.0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	5. 0
25	3. 流動パラフィン	3. 0
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	3. 0
	5. パルミチン酸	0. 5
	6. 疎水化シリカ**	5. 0
	7. 酸化チタン	6. 0

46

	8. ベンガラ	0.	2 5
	9. 黄酸化鉄	0.	6
	10. 黒酸化鉄	0.	1 2
	11. セリサイト	8.	03
5	12. ジプロピレングリコール	10.	0
	13. 硫酸マグネシウム	2.	O
	14. 防腐剤	適	量
	15. 酸化防止剤	適	量
	16. 香料	適	量
10	17. 精製水	残	量 ·

\*: KF6015 (信越化学工業社製)

\*\*: 疎水化シリカ; アエロジルRY200 (日本アエロジル (株) 社製) 以上のようにして得られた液状ファンデーションは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、さっぱりとした高い清涼感を有し、乳化状態が良好で、化粧持

15 ちも優れ、また、温度による影響をあまり受けず、経時安定性の非常に優れたものであることがわかった。

# 実施例29:日焼け止め乳液

以下の配合により日焼け止め乳液を得た。

	(成分)	(%)
20	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	25.0
	2. モノイソステアリン酸ジグリセリル	1. 5
	3. ペンタイソステアリン酸デカグリセリル	1. 5
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	0. 5
	5. オリーブ油	1. 0
25	6. 微粒子酸化チタン	7. O
	7. グリセリン	5. 0
	8. 塩化ナトリウム	1. 5
	9. 防腐剤	適量
	10. 香料	適量

47

#### 11. 精製水

5

残 量

#### \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた日焼け止め乳液は、粘度が低く、キメが細かでのび広がりが軽く、べたつきもなく、しっとりとしてみずみずしい使用性を有すると共に、 化粧持ちに優れるため、紫外線防止効果も持続し、また、温度や経時的に、粉体分散安定性も乳化安定性にも非常に優れていることがわかった。

# 実施例30:日焼け止め乳液

以下の配合により日焼け止め乳液を得た。

	(成分)	(%)
10	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	20.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
	3. モノイソステアリン酸ソルビタン	1. 0
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	0. 5
	5. トリメチルシロキシケイ酸	1. 0
15	6. パラメトキシケイ皮酸オクチル	4. 0
	7. 微粒子酸化チタン	8. 0
	8. ソルビトール	2. 0
	9. 塩化ナトリウム	2. 0
	10. 防腐剤	適量
20	11. 香料	適 量
	12. 精製水	残量

#### \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた日焼け止め乳液は、キメが細かく、のび広がりが軽く、 べたつきがなく、しっとりとしてみずみずしく、化粧持ちも良いため、紫外線防止 25 効果も持続し、また、温度や経時的に変化がなく非常に安定性にも優れていること がわかった。

# <u>実施例31:美容液</u>

以下の配合により美容液を得た。

(%)

48

	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	12.	0
	2. トリイソオクタン酸グリセリル	10.	0
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	2.	O
	4. シリコーンゲル**	0.	2
5	5. グリセリン	10.	O
	6. アスコルビン酸リン酸マグネシウム塩	3.	0
	7. 塩化ナトリウム	2.	0
	8. 防腐剤	適	量
	9. 香料	適	量
10	10. 精製水	残	量

\*: KF6017 (信越化学工業 (株) 製)

\*\*: シリコーンゲル; KSG21 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた美容液は、キメが細かく、のび広がりが軽く、べたつきがなく、しっとりとしてみずみずしく、また、温度や経時的に変化がなく非常に安定性にも優れていることがわかった。

# 実施例32: クリーム

15

以下の配合によりクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	18.0
20	2. ジメチルポリシロキサン(100cs)	2. 0
	3. ポリプロピレングリコール(3) ミリスチルエーテル	0.5
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 4
	5. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	2. 5
	6. 疎水化処理微粒子酸化チタン***	1. 0
25	7. グリセリン	3. 0
	8. 70%ソルビトール	5. 0
	9. クエン酸	25.0
	10. 塩化ナトリウム	0.6
	1 1. 防腐剤	<b>滴</b> 量

49

12.	香料	適	量
13.	32%アンモニア水	4.	5
14.	精製水	残	量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

5 \*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

\*\*\*: 疎水化処理微粒子酸化チタン; ステアリン酸アルミニウム処理微粒子酸化チタン

以上のようにして得られたクリームは、大量のクエン酸を含有するにもかかわらず、塗布中はのび広がりが軽く、べたつきがなく、使用後もしっとりとしてべたつかず、また、温度や経時的に変化のない安定性にも非常に優れていることがわかった。

# 実施例33:アフターシェーブクリーム

以下の配合によりアフターシェーブクリームを得た。

	(成分)	(%)
15	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	35.0
	2. ポリエーテル変性シリコーン*	2. 9
	3. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	5. 0
	4. ポリエチレングリコール(分子量:400)	5. 0
	5. Lーグルタミン酸ナトリウム	2. 0
20	6. アラントイン	0.,1
	7. アロエ抽出物	適量
	8. 防腐剤	適量
	9. 酸化防止剤	適量
	10. 香料	適量
25	11. 精製水	残量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

\*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたアフターシェーブクリームは、高粘度でたれることな く、塗布中にはのび広がりも軽く、べたつきもなく、塗布後は、さらっとしている

50

がしっとり感も非常にある、優れた使用性を有し、また、安定性にも非常に優れていることがわかった。

# 実施例34:脱臭剤

以下の配合により脱臭剤を得た。

5	(成分)	(%)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	12.0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	4. 0
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 0
٠	4. プロピレングリコール	31.0
10	5. トリクロサン	0. 1
	6. グリセリン	15.0
	7. 防腐剤	適量
	8. 香料	適量
	9. 精製水	残量

#### 15 \*: KF-615A (信越化学工業社製)

以上のようにして得られた脱臭剤は、高濃度に使用してもたれることなく、べた つきもなく、さらっとしていて効果の持続する非常優れた使用性を有していること がわかった。

# <u>実施例35</u>:液状ファンデーション

20 以下の配合により液状ファンデーションを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	16.0
	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	8. 0
	3. パラメトキシ桂皮酸オクチル	3. 0
25	4. 12-ヒドロキシステアリン酸	1. 0
	5. フッ素変性シリコーン*	15.0
	6. フッ素ポリエーテル変性シリコーン**	5. 0
	7. 球状シリコーン樹脂粉体***	3. 0
	8. フッ素化合物処理微粒子酸化チタン****	8. 0

51

	9. フッ素化合物処理雲母チタン****	1.	0
	10. フッ素化合物処理酸化チタン****	5.	O
	11. フッ素化合物処理ベンガラ****	0.	9
	12. フッ素化合物処理黄酸化鉄****	2.	0
5	13. フッ素化合物処理黒酸化鉄****	1.	0
	14. エタノール	15.	0
	15. グリセリン	3.	0
	16. 硫酸マグネシウム	1.	0
	17. 防腐剤	適	量
10	18. 香料	適	量
	19. 精製水	残	量

\*: FPD-6131 (信越化学工業社製)

\*\*: FL-100 (信越化学工業社製)

\*\*\*: KMP 5 9 0 (信越化学工業 (株) 製)

15 \*\*\*\*:フッ素化合物処理;パーフルオロアルキルエチルリン酸ジエタノールアミン塩 にて5%被覆したもの

以上のようにして得られた液状ファンデーションは、べたつきがなく、のび広が りも軽く、しかも、さっぱりとした高い清涼感を有し、温度や経時的に変化がなく、 安定性の非常に優れたものであることがわかった。

20 実施例36:乳液

以下の配合により乳液を得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例5のペースト状シリコーン化合物	15.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	5. 0
25	3. スクワレン	5. 0
	4. テトラー2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール	5. 0
	5. ポリエーテル変性シリコーン*	3. 0
	6. オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体**	2. 0
	7. 疎水化シリカ***	0.5

52

	8. アスコルビン酸リン酸マグネシウム	1.	0
	9. 塩化ナトリウム	1.	0
	10. ポリエチレングリコール11000	1.	0
	11. プロピレングリコール	8.	0
5	12. 防腐剤	適	量
	13. 香料	適	量
	14. 精製水	残	量
	*: KF-6017 (信越化学工業社製)		

\*\*: KMP594 (信越化学工業 (株) 製)

10 \*\*\*: アエロジルR 9 7 2 (日本アエロジル社製)

以上のようにして得られた乳液は、のび広がりも軽く、さらっとしてべたつきがなく、温度や経時による変化もない、使用性も安定性にも非常に優れていることがわかった。

# 実施例37:保湿クリーム

15 以下の配合により保湿クリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	10.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
	3. 流動パラフィン	5. 0
20	4. テトラー2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール	3. 0
	5. 2-エチルヘキサン酸セチル	5. 0
	6. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 0
	7. オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体**	2. 5
	8. 疎水化シリカ***	2. 0
25	9. ステアリン酸亜鉛	2. 0
	10. ビタミンEアセテート	3. 0
	11. ポリエチレングリコール400	1. 0
	12. 乳酸ナトリウム	1. 0
	13.1,3ーブチレングリコール	5. 0

53

14. 防腐剤適量15. 香料適量16. 精製水残量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

5 \*\*: KMP 5 9 4 (信越化学工業 (株) 製)

\*\*\*: アエロジルR 9 7 2 (日本アエロジル社製)

以上のようにして得られた保湿クリームは、のび広がりも軽く、みずみずしくさっぱりとしてべたつきがなく、温度や経時による変化もない、使用性も安定性にも 非常に優れていることがわかった。

# 10 実施例38: ハンドクリーム

以下の配合によりハンドクリームを得た。

(成分)		(%	6)	
	1.	実施例3のペースト状シリコーン組成物	30.	0
	2.	流動パラフィン	10.	0
15	3.	アミノ変性シリコーンガム*	15.	0
	4.	ポリエーテル変性シリコーン**	4.	0
	5.	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	0.	8
	6.	ビタミンEアセテート	0.	1
	7.	ポリエチレングリコール4000	1.	0
20	8.	グリセリン	10.	O
	9.	スメクトン	1.	2
	1 (	). 防腐剤	適	量
	1 1	. 香料	適	量
	1 2	2. 精製水	残	量

# 25 \*:アミン当量7000g/mol

# \*\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたハンドクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、さっぱりとした使用感を有し、水仕事から効果的に皮膚を保護し、温度安定性の非常に優れたものであることがわかった。

# 実施例39:アイライナー

以下の配合によりアイライナーを得た。

	(成分)	(%	5)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	22.	0
5	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	5.	0
	3. シリコーン処理黒酸化鉄	20.	0
	4. ビタミンEアセテート	0.	2
	5. ホホバ油	2.	0
	6. ベントナイト	3.	0
10	7. ポリエーテル変性シリコーン*	2.	0
	8. エタノール	10.	0
	9.1,3ーブチレングリコール	10.	0
	10. 防腐剤	適	量
	11. 香料	適	量
15	12. 精製水	残	量

# \*: KF-6012 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて描きやすく、清涼感があってさっぱりとしてべたつきがない使用感で、温度や経時による変化もなく、使用性も安定性にも非常に優れており、耐水性、耐汗性は共に優れ、化粧持ちも非常に良いことがわかった。

# 実施例40:クリーム

20

以下の配合でクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	16.0
25	2. ジメチルポリシロキサン(6 c s)	4. 0
	3. ポリエーテル変性シリコーン*	5. 0
	4. POE(5) オクチルドデシルエーテル	1. 0
	5. モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.)	0. 5
	6. 無水ケイ酸処理酸化亜鉛**	2. 0

55

	7. シリコーン処理微粒子酸化チタン	10.	0
	8. 流動パラフィン	2.	O
	9. マカデミアンナッツ油	1.	0
	10. オウゴンエキス***	1.	О
5	11. ゲンチアナエキス****	Ο.	5
	12. エタノール	5.	O
	13.1,3ーブチレングリコール	2.	0
	14. 防腐剤	適	量
	15. 香料	適	量
10	16. 精製水	残	量

\*: KF-6012 (信越化学工業社製)

\*\*:無水ケイ酸処理酸化亜鉛;酸化亜鉛を50%内包した粒子径0.01~10μmのシリカ;サンスフェアSZ-5(旭硝子社製)

\*\*\*:オウゴンエキス;50% 1,3-ブチレングリコール水で抽出したもの

15 \*\*\*\*: ゲンチアナエキス; 20% エタノール水で抽出したもの

以上のようにして得られたクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、また、温度や経時的に変化がなく、安定性にも優れていることがわかった。

#### 20 実施例41:ファンデーション

以下の配合によりファンデーションを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	27.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
25	3. トリイソオクタン酸グリセリル	10.0
	4. ポリエーテル変性シリコーン*	1. 0
	5. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	1. 0
	6. モノイソステアリン酸ポリグリセリル	3. 0
	7. 疎水化処理混合粉体(注1)	18.0

56

	8. ベンガラ	1.	2
	9. 黄酸化鉄	2.	6
	10. 黒酸化鉄	0.	2
	11.1,3ーブチレングリコール	7.	0 .
5	12. 塩化ナトリウム	0.	5
	13. 防腐剤	適	量
	14. 香料	適	量
	15.精製水	残	量
	(注1) 疎水化処理混合粉体	(%	5)
10	a. 微粒子酸化チタン	8.	0
	b. 微粒子酸化亜鉛	4.	0
	c . タルク	3.	0
	d. マイカ	3.	0

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

15 \*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたファンデーションは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、また、温度や経時的に変化がなく、安定性にも優れていることがわかった。

# 20 実施例42:サンカットクリーム

以下の配合によりサンカットクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例3のペースト状シリコーン組成物	17.5
	2. KP545*	12.0
25	3. トリイソオクタン酸グリセリル	5. 0
	4. パラメトキシケイ皮酸オクチル	6. 0
	5. KSG21**	5. 0
	6. ポリエーテル変性シリコーン***	1. 0
	7. 親油化処理酸化亜鉛	20.0

57

	8. 塩化ナトリウム	0.	5
	9. 1, 3ーブチレングリコール	2.	0
	10. 防腐剤	適	量
	11. 香料	適	量
5	12. 精製水	残	量

\*: KP545; アクリルシリコーン樹脂/50%-D5溶液(信越化学工業(株) 製)

\*\*: KSG21; シリコーンゲル (信越化学工業 (株) 製)

\*\*\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

10 以上のようにして得られたサンカットクリームは、べたつきがなく、のび広がり も軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ち も非常に優れており、温度や経時的にも非常に安定であることがわかった。

# 実施例 4 3: O/Wハンドクリーム

以下の配合によりハンドクリームを得た。

\*\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

15	(成分)	(%)
	1. アクリルシリコーン樹脂/M3T 50%溶液	10.0
	2. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	2. 0
	3. イソパラフィン	5. 0
	4. ワセリン	5. 0
20	5. トリイソオクタン酸グリセリル	3. 0
	6. ポリエーテル変性シリコーン**	0. 5
	7. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	1. 0
	8. セピゲル305***	2. 0
	9. 1, 3ーブチレングリコール	5. 0
25	10. グリセリン	5. 0
	11. 防腐剤	適量
	12. 香料	適量
	13. 精製水	残 量

(公公)

(0/1

# \*\*\*: セピゲル305; (SEPPIC社製)

以上のようにして得られたハンドクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、温度や経時的にも非常に安定であることがわかった。

### 5 実施例 4 4 : O / Wハンドクリーム

以下の配合によりハンドクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. アクリルシリコーン樹脂/M3T 50%溶液	10.0
	2. ステアリル変性アクリルシリコーン	8. 0
10	3. セタノール	1. 0
	4. トリイソステアリン酸グリセリル	5. 0
	5. ステアリン酸	3. 0
	6. モノステアリン酸グリセリル	1. 5
	7. 実施例5のペースト状シリコーン組成物	0.7
15	8. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5
	9. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	1. 0
	10. 水酸化ナトリウム (1%水溶液)	10.0
	11.1,3ーブチレングリコール	<b>5</b> . 0
	1 2. 防腐剤	適量
20	13. 香料	適量
	14. 精製水	残量

以上のようにして得られたハンドクリームは、べたつきがなく、のび広がりも軽く、しかも、密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、温度や経時的にも非常に安定であることがわかった。

#### 25 実施例 45:エアゾール組成物

以下の配合によりエアゾール組成物を得た。

(成分)	(%)
1. シリコーン処理マイカ	3. 0
2. クロルヒドロキシアルミニウム	2. 0

59

	3. イソプロピルメチルフェノール	0.	3
	4. セスキオレイン酸ソルビタン	0.	2
	5. ミリスチン酸イソプロピル	5.	0
	6. 実施例6のペースト状シリコーン組成物	5.	0
5	7. 香料	適	量
	8. 噴射剤	残	量

以上のようにして得られた本発明品のエアゾール組成物は、防臭効果が高く、塗布時のべたつきや重さがなく、のび広がりが軽く、さらっとしたなめらかな感触を有し、又、再分散性が良好なため、非常に使用性に優れたものであることがわかった。

# 実施例46:制汗剤

10

以下の配合により精制汗剤を得た。

•	(成分)	(%)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	20.0
15	2. KSG-15	20.0
	3. M3T	30.0
	4. Aluminum Zirconium Tetrachlorohydrex GLY	20.0
	5. $KF - 96$ (6CS)	10.0

以上のようにして得られた制汗剤は、べたつきがなく、のび広がりも軽く温度や 20 経時的にも非常に安定であることがわかった。

#### 実施例47:アイリンクルクリーム

以下の配合によりアイリンクルクリームを得た。

	(成分)	(%)
	1. 実施例4のペースト状シリコーン組成物	20.0
25	2. トリメチルシロキシシリケート	5. 0
	3. ポリエーテル変性シロキサン*	2. 0
	4. ポリエーテルオレイル共変性シリコーン**	5. 0
	5. コンドロイチン硫酸ナトリウム	2. 0
	6. 乳酸ナトリウム	1. 0

60

	7. グリセリン	50.	0
	8. 防腐剤	適	量
	9. 酸化防止剤	適	量
	10. 香料	適	量
5	11. 精製水	残	量

\*: KF-6017 (信越化学工業社製)

\*\*: KF-6026 (信越化学工業社製)

以上のようにして得られたアイリンクルクリームは、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えると共に、持ちも良く、温度や経時的に変化がなく安定性にも優れていることがわかった。

以上のことから、本発明のペースト状シリコーン組成物を配合することで化粧持ちの向上に優れ、伸び、滑り等の感触に優れ、かつ製品の製造が容易である化粧料が得られうえ、温度や経時的にも変化がなく非常に優れた安定性を有する化粧料を 提供するものである。

61

#### 請求の範囲

1. 下記一般式(A1)

$$R_{a}^{1}R_{b}^{2}H_{c}S i O_{(4-a-b-c)/2}$$
 (A1)

5 で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び下記一般式(A2)

$$R_{d}^{1}H_{e}S i O_{(4-d-e)/2}$$
 (A2)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンから成る群から選択される少な くとも1種と、

下記一般式(B1)

10 
$$C_f H_{2f-1} O (C_g H_{2g} O)_h C_f H_{2f-1}$$
 (B1)

で表されるポリオキシアルキレン、下記一般式(B2)

$$\begin{array}{c} CH_{2}O \ (C_{g}H_{2g}O) \ _{h}C_{f}H_{2f-1} \\ | \\ R^{3}-C-(CH_{2}) \ _{x}O \ (C_{g}H_{2g}O) \ _{h}C_{f}H_{2f-1} \\ | \\ CH_{2}O \ (C_{g}H_{2g}O) \ _{h}C_{f}H_{2f-1} \end{array} \tag{B2}$$

で表されるポリオキシアルキレン、下記一般式(B3)

$$R^{4}O(C_{g}H_{2g}O)_{h}(C_{g}H_{2g-1}O)_{i}R^{4}$$

$$O$$

$$C_{f}H_{2f-1}$$
(B3)

15 で表されるポリオキシアルキレン及び下記一般式(B4)

$$R_{j}^{1}R_{k}^{5}S_{i}O_{(4-j-k)/2}$$
 (B 4)

で表されるオルガノポリシロキサンから成る群から選択される少なくとも1種とを 重合してなり、有機溶剤に不溶で、かつ自重と同重量以上のペンター3,3,3ートリフロロプロピルペンタメチルシクロペンタシロキサンを含みうることを特徴と 20 する三次元架橋構造を有するシリコーン重合物(各式中、R<sup>1</sup>は、それぞれ同じか 又は異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の、炭素数1 ~20の1価炭化水素基であって、その約11~60モル%がフッ素置換1価炭化 水素基である1価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は、それぞれ同じか又は異なってもよく、

62

WO 01/92375 PCT/JP01/04249

一般式 $-C_fH_{2f}O(C_gH_{2g}O)_hR^6$ で表される有機基、 $R^3$ は水素原子又は脂肪族不飽和結合を有しない置換若しくは非置換の炭素数  $1\sim 10$ の 1 価炭化水素基であり、 $R^4$ は、それぞれ同じか又は異なってもよく、 $R^3$ と同じか又は $-C_fH_{2f-1}$ で表される有機基であり、 $R^5$ は末端ビニル基を有する炭素数  $2\sim 10$ の 1 価炭化水素基であり、 $R^6$ は水素原子、脂肪族不飽和基を有しない置換若しくは非置換 1 価炭化水素基又はアセチル基であり、a は約 1 の $\sim 2$  の 1 は約 1 の 1

5

25

- 10 6を満たし、fは2~6の整数、gは2、3又は4のいずれかの整数、hは1~2 0の整数、iは1~20の整数であり、xは0又は1である。)。
  - 2. 前記一般式 (A2) で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記一般式 (B1) で表されるポリオキシアルキレンとを重合してなる請求項1に記載のシリコーン重合物。
- 15 3. 前記一般式(A2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと前記一般式(B4)で表されるオルガノポリシロキサンとを重合してなる請求項1に記載のシリコーン重合物。
  - 4. 請求項1~3のいずれか一項に記載のシリコーン重合物100重量部と、下記一般式(C)

20  $R_{m}^{1}S i O_{(4-m)/2}$  (C)

で表され、25 ℃における粘度が約 $200\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$  以下のフッ素変性シリコーン油約 $10\sim1000$  重量部の混合物を混練処理してなるペースト状シリコーン組成物(式中、 $R^1$ は、それぞれ同じか又は異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の、炭素数 $1\sim2001$  価炭化水素基であって、その約 $11\sim60$  モル%がフッ素置換1 価炭化水素基である1 価炭化水素基であり、mは $1.8\sim2.3$  である。)。

5. 前記フッ素変性シリコーン油が下記平均組成式

 $\begin{array}{c|c} CH_2CH_2CF_3 \\ \\ \hline \\ S i O \\ \hline \\ CH_3 \end{array}$ 

(式中、yは4~6の整数である。)で表される請求項4に記載のペースト状シリコーン組成物。

- 6. 請求項4又は5に記載のペースト状シリコーン組成物を配合してなる化粧料 5 。
  - 7. 化粧料成分として、請求項4又は5に記載のイ)ペースト状シリコーン組成物、ロ)油剤及びハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物から成る化粧料であって、化粧料に対する前記イ)ペースト状シリコーン組成物の配合量が約0.1~70.0重量%である化粧料。
- 10 8. 前記ロ)油剤の少なくとも一部が常温で液状である請求項7に記載の化粧料
  - 9. 前記口)油剤の少なくとも一部が、揮発性シリコーンを含むシリコーン油及 び分子骨格に-[O-Si-]n-の繰り返し構造を有する油剤から成る群から選択される少なくとも1種である請求項 7又は 8 に記載の化粧料。
- 15 10. 前記ハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物が、水溶性で一 価又は多価アルコールである請求項7~9のいずれか一項に記載の化粧料。
  - 11. 前記ロ)油剤の少なくとも一部がフッ素基又はアミノ基を有する請求項7 ~10のいずれか一項に記載の化粧料。
- 12. 前記ロ)油剤の配合量が約0.1~50.0重量%である請求項7~11 20 のいずれか一項に記載の化粧料。
  - 13. 前記ハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物の配合量が約0.1~70.0重量%である請求項7~11のいずれか一項に記載の化粧料。
  - 14. 前記ハ)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物が、水溶性高分子である請求項7~13のいずれか一項に記載の化粧料。
- 25 15. 更に二)水、ホ)粉体及び/又は着色剤、ヘ)界面活性剤、ト)フッ素置 換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサン、チ)シリコーン樹脂、並

64

びにリ)紫外線防御成分から成る群から選択される少なくとも1種を含む請求項7 ~14のいずれか一項に記載の化粧料。

- 16. 前記ホ)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部が、シリコーン樹脂及びシリコーンエラストマーを骨格とする粉体並びに分子骨格に一 [O-Si-]n-の繰り返し構造単位を有する有機粉末から成る群から選択される少なくとも1種である請求項15に記載の化粧料。
- 17. 前記へ)界面活性剤が、分子中にポリオキシアルキレン鎖を持つ変性シリコーンである請求項15又は16に記載の化粧料。
- 18. 前記変性シリコーンが下記一般式(D)

5

15

10  $R_{p}^{3}R_{q}^{2}R_{r}^{7}S i O_{(4-p-q-r)/2}$  (D)

- 19. 前記へ) 界面活性剤のHLBが約1~18である請求項15~18のいず れか一項に記載の化粧料。
- 20 20. 前記ト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサンが、粘度が約0.65~100mm²/sの低粘度シリコーンに対し、自重以上のデカメチルシクロペンタシロキサンを含み膨潤することを特徴とする架橋型オルガノポリシロキサンである請求項15~19のいずれか一項に記載の化粧料。
- 21. 前記ト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサン が、分子中に平均で約1.5個以上のビニル性反応部位を有するオルガノポリシロキサンと、珪素原子に直接結合した水素原子を平均で約1.5個以上有するオルガノポリシロキサンとを反応することにより架橋構造を形成した架橋型オルガノポリシロキサンである請求項請求項15~20のいずれか一項に記載の化粧料。
  - 22. 前記ト)フッ素置換アルキル基を有しない架橋型オルガノポリシロキサン

が、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分及びアリール部分から成る群から選択される少なくとも1種を架橋分子中に含有する架橋型オルガノポリシロキサンである請求項15~21のいずれか一項に記載の化粧料。

- 23. 前記チ)シリコーン樹脂がアクリルシリコーンである請求項15~22のいずれか一項に記載の化粧料。
- 24. 前記アクリルシリコーンが、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分から成る群から選択される少なくとも1種を分子中に含有する請求項23に記載の化粧料。
- 25. 前記チ)シリコーン樹脂がシリコーン網状化合物である請求項15~24 10 のいずれか一項に記載の化粧料。
  - 26. 前記シリコーン網状化合物が、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分及びアミノ部分から成る群から選択される少なくとも1種を分子中に含有する請求項25に記載の化粧料。
- 27. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉 15 末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項6~26のいずれか一項に記 載の化粧料。
  - 28. 請求項6~26のいずれか一項に記載の化粧料を構成成分の少なくとも一部とするスキンケア化粧料。
- 29. 請求項6~26のいずれか一項に記載の化粧料を構成成分の少なくとも一 20 部とする頭髪化粧料。
  - 30. 請求項6~26のいずれか一項に記載の化粧料を構成成分の少なくとも一部とする制汗剤料。
  - 31. 請求項6~26のいずれか一項に記載の化粧料を構成成分の少なくとも一部とするメイクアップ化粧料。
- 25 32. 請求項6~26のいずれか一項に記載の化粧料を構成成分の少なくとも一 部とする紫外線防御化粧料。
  - 33. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項28に記載のスキンケア化粧料。

66

- 34. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項29に記載の頭髪化粧料。
- 35. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項30に記載の制汗剤料。
- 5 36. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉 末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項31に記載のメイクアップ化 粧料。
- 37. 製品の形態が液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状又はスプレー状である請求項32に記載の紫外線防御化粧 10 料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04249

A.	CLASS Int.	IFICATION OF SUBJECT MATTER Cl <sup>7</sup> C08G77/46, 77/385, 81/00, 7/40, 7/06, 7/32, 7/02, 7		00,
Acc	ording to	International Patent Classification (IPC) or to both na	tional classification and IPC	
В.	FIELDS	SEARCHED		
Mir		ocumentation searched (classification system followed C1 C08G77/46, 77/385, 81/00,		
Doo	cumentat	on searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched
Ele	ctronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)
C.	DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Cat	egory*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	X A	EP, 501791, A2 (Shin-Etsu Chemi 27 February, 1992 (27.02.92), Claims; page 2, lines 5 to 7; pclaims; page 2, lines 5 to 7; pclaims; page 2, lines 5 to 7; pclaims; page 2, column 1, Par. column 4, Par. No. [0014] & US, 5236986, A  JP, 2000-26737, A (Nippon Unica 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; page 2, column 1, Par. No. 3 to column 4, Par. No. [0008] Claims; page 2, column 1, Par. No. 3 to column 4, Par. No. [0008] (Family: none)	page 3, lines 41 to 48 page 3, lines 41 to 48 page 3, lines 41 to 48 page 3, No. [0001]; page 3, ar Co., Ltd.),	1-2 3-37 1-2 3-37
$\boxtimes$	Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents:  document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  earlier document but published on or after the international filing date  document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search  25 June, 2001 (25.06.01)		ant defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance document but published on or after the international filing and which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or other that published prior to the international filing date but later appriority date claimed citual completion of the international search tune, 2001 (25.06.01)	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report  03 July, 2001 (03.07.01)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office			Authorized officer	
Facsimile No.		o.	Telephone No.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04249

ategory*	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 896015, Al (OSi Specialties, Inc.), 03 August, 1998 (03.08.98), Claims; page 6, lines 32 to 34 Claims; page 6, lines 32 to 34 & JP, 11-116670, A	1-2 3-37
	Claims; page 6, column 9, line 29 to column 10, line 3 & US, 5869727, A	
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
	·	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl<sup>7</sup> C08G77/46, 77/385, 81/00, C08L83/12, 83/08 A61K7/00, 7/40, 7/06, 7/32, 7/02, 7/42

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G77/46, 77/385, 81/00, C08L83/12, 83/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	EP, 501791, A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 27. 2月. 1992 (27. 02. 92)	
X	特許請求の範囲、第2頁第5行-第7行、第3頁第41行-第48 行	1 - 2
A	特許請求の範囲、第2頁第5行ー第7行、第3頁第41行ー第48 行	3 – 3 7
	& J P, 04-272932, A、特許請求の範囲、第2頁第1欄 【0001】、第3頁第4欄【0014】 &US, 5236986, A	

#### 図 C欄の続きにも文献が列挙されている。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す。
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.06.01 国際調査報告の発送日 03.07.01 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 宮坂初男 宮坂初男 第便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き).			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP, 2000-26737, A (日本ユニカー株式会社) 25.1月.2000(25.01.00) 特許請求の範囲、第2頁第1欄【0001】、第3頁第3欄一第4 欄【0008】 (ファミリーなし) 特許請求の範囲、第2頁第1欄【0001】、第3頁第3欄一第4 欄【0008】 (ファミリーなし)	1-2 $3-37$	
XA	EP, 896015, A1 (OSi Specialties, Inc.) 3.8月.1998 (03.08.98) 特許請求の範囲、第6頁第32行-第34行 特許請求の範囲、第6頁第32行-第34行 & JP, 11-116670, A、特許請求の範囲、第6頁第9欄 第29行-第10欄第3行 & US, 5869727, A	$1-2 \\ 3-3 \ 7$	
	ē	·	